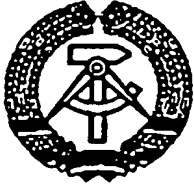


2/05-5/3/3

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 273 702 A1

4(51) G 03 C 1/72
C 07 C 135/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPG 03 C / 317 539 3

(22) 04.07.88

(44) 22.11.89

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, Jena, 6900, DD

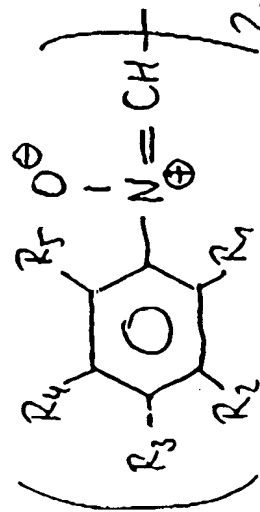
(72) Wirkner, Anette; Günther, Wolfgang, Dr.; Feßler, Dieter, Prof. Dr. sc., DD

(54) Lagerstabiles kontrastverstärkendes Material

(55) Schichten, kontrastverstärkend, Material,
photobleichbar, Lagerstabilität, Nitron.

Glyoxal-bis-N-arylnitron

(57) Die Erfindung betrifft ein kontrastverstärkendes Material, das bei der Herstellung von hochintegrierten mikroelektronischen Bausteinen eingesetzt werden kann. Ziel und Aufgabe, ein kontrastverstärkendes Mittel zu entwickeln, dessen Lagerstabilität durch die chemische Stabilität der lichtempfindlichen Komponente hinreichend gesteigert wird, werden gelöst, indem das kontrastverstärkende Material als lichtempfindliche Komponente eine Verbindung der allgemeinen Struktur erhält, wobei R_1 bis R_6 gleiche oder verschiedene Reste wie z. B. Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylmercaptogruppen und/oder carbo- oder heterocyclische Gruppen im Sinne einer Annelierung bedeuten. Strukturformel



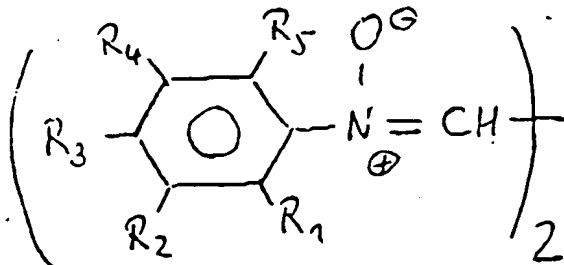
two phenyl groups

✓

-1- 273 702

Patentanspruch:

Lagerstabilis, kontrastverstärkendes Material, gekennzeichnet dadurch, daß das Material als lichtempfindliche Komponente ein Glyoxal-bis-N-phenylnitron der allgemeinen Struktur:



enthält, wobei R₁ bis R₅ gleiche oder verschiedene einwertige Reste wie z.B. Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylmercaptogruppen und/oder carbo- oder heterocyclische Gruppen im Sinne einer Annulierung bedeuten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein kontrastverstärkendes Material, das bei der Herstellung von hochintegrierten mikroelektronischen Bausteinen eingesetzt werden kann.

Charakterisierung des Standes der Technik

Kontrastverstärkende Materialien (KVM) sind als Hilfsmittel zur Herstellung von hochintegrierten mikroelektronischen Bausteinen bekannt geworden (EP 110 185). KVM bestehen aus mindestens 3 Bestandteilen, einer lichtempfindlichen, photobleichbaren Substanz, einem Bindemittel und einem Lösungsmittel, indem die beiden anderen Komponenten gelöst sind. Aufgrund verschiedener technologischer Anforderung an eine KVM sind nur ganz wenige photobleichbare Substanzen für eine Verwendung in einem KVM geeignet, bisher sind Diazoniumsalze (EP 181 660) und Arylaldehyd-N-arylnitrone (EP 187 295, EP 173 881, EP 110 185, GB 2 168 698) bekannt geworden.

Sowohl Diazoniumsalze als auch Nitrone neigen dazu, sich in Lösung zu zersetzen. Dadurch wird das KVM durch längere Lagerung unbrauchbar. Man versucht daher, durch Stabilisatoren die Zersetzung der lichtempfindlichen Komponente zu unterbinden. Arylaldehyd-N-arylnitrone können z.B. durch wasseranziehende Mittel stabilisiert werden (EP 187 303). Die Stabilisatoren erhöhen zwar die Lagerfähigkeit der Nitrone, stellen aber andererseits eine Schichtbelastung dar und müssen im Falle heterogener Stabilisatoren vor dem Einsatz des Materials wieder abgetrennt werden. Auch Diazoniumsalze können in einem gewissen Umfang stabilisiert werden, z.B. durch die Verwendung von speziellen mono- oder polymeren Anionen. Der Einsatz von Stabilisatoren ist zur Erreichung der Lagerfähigkeit der KVM offensichtlich notwendig, er ist aber mit Nachteilen verbunden (erhöhte Schichtbelastung, erhöhter Aufwand bei der Herstellung der KVM und beim Einsatz der KVM).

Ziel der Erfindung

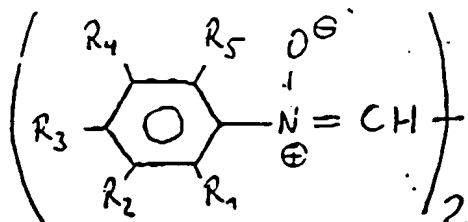
Ziel der Erfindung ist ein lagerstabilis kontrastverstärkendes Material, das ohne aufwendige Maßnahmen eine ausreichende Lagerfähigkeit besitzt.

-2- 273 702

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine lichtempfindliche Komponente für ein kontrastverstärkendes Material zu entwickeln, deren chemische Stabilität ausreichend hoch ist.

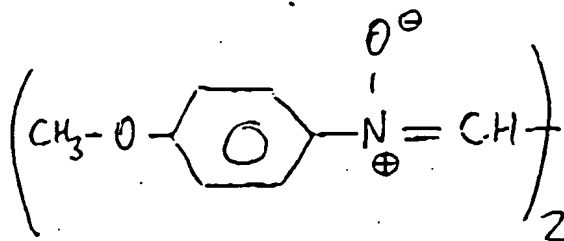
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das lagerstabile kontrastverstärkende Material als lichtempfindliche Komponente ein Glyoxal-bis-N-arylnitron der allgemeinen Struktur



enthält, wobei R_1 bis R_5 gleiche oder verschiedene einwertige Reste, wie z. B. Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylmercaptogruppen und/oder carbo- oder heterocyclische Gruppen im Sinne einer Annelierung bedeuten. Die erfindungsgemäßen, chemisch gut zugänglichen Glyoxal-bis-N-Arylnitronen weisen in vielen verschiedenen organischen Lösungsmitteln, die auch als Lösungsmittel in einem KVM geeignet sind, die erforderliche hohe chemische Stabilität auf. Beispiele dafür sind Alkohole, Ketone, Aromaten, DMF, Nitromethan oder Mischungen dieser Lösungsmittel. Eine aufwendige Trocknung zur Erzielung einer extremen Wasserfreiheit ist nicht erforderlich. Ungeeignet sind Lösungsmittel, die halogenierte Kohlenwasserstoffe enthalten. Auch die meisten Bindemittel (z. B. Polystyren, Cellulosederivate, Polyacrylsäureester, Polymethacrylsäureester, Polyvinylacetat, Polyvinylacetal, Polyvinylpyrrolidon usw.) beeinflussen die Stabilität der Bisnitronen kaum, eventuell im Bindemittel enthaltene störende Säurespuren können z. B. durch den Zusatz einer Base (z. B. Amine) unwirksam gemacht werden. Insgesamt sind mit dem erfindungsgemäßen Einsatz von Glyoxal-bis-N-arylnitronen Lösungen in verschiedenen Lösungsmittel/Bindemittel-Kombinationen herstellbar, die ohne aufwendige Stabilisierungsmaßnahmen wie Zusätze von wasserbindenden Mitteln, Lagerung unter Schutzgas, extreme Trocknung aller Bestandteile usw. über einen Zeitraum von 20 Wochen und z. T. länger lagerfähig sind.

Ausführungsbeispiele**Beispiel 1**

Die Verbindung der folgenden Struktur



wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst und die Zersetzung in Abhängigkeit von der Lagerdauer (20°C, Lichtausschluß) bestimmt.

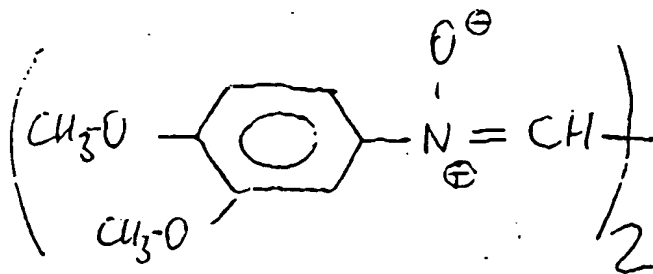
Nachfolgend ist der Abbau des Glyoxal-bis-N-phenylnitrons angegeben:

Lösungsmittel	Lagerdauer	Abbau in %
Toluen	4	0,6
Ethylbenzen	4	1
p-Xylen	4	0,3
Toluen	20	3,4
Ethylbenzen	20	3,2
p-Xylen	20	2,7

-3- 273 702

Beispiel 2

Eine Lösung der folgenden Verbindung



wurde in Toluol bei 20-25°C gelagert.

Folgende Konzentrationsabnahme wurde in Abhängigkeit von der Lagerzeit gemessen:

nach 1 Woche: 3%

nach 3 Wochen: 3%

nach 15 Wochen: 3,5%

Nach einer anfänglichen Konzentrationsabnahme ist das verbleibende Glyoxal-bis-N-phenylnitron stabil.